



RAPPORT PRÉLIMINAIRE INTERNATIONAL SUR LA BREVETABILITÉ

(chapitre II du Traité de coopération en matière de brevets)

(article 36 et règle 70 du PCT)

Référence du dossier du déposant ou du mandataire	POUR SUITE À DONNER		voir formulaire PCT/PEA/416
Demande internationale No. PCT/FR2004/050712	Date du dépôt international (<i>jour/mois/année</i>) 16.12.2004	Date de priorité (<i>jour/mois/année</i>) 19.12.2003	
Classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois classification nationale et CIB C08F2/32			
Déposant COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE et al.			
<p>1. Le présent rapport est le rapport d'examen préliminaire international, établi par l'administration chargée de l'examen préliminaire international en vertu de l'article 35 et transmis au déposant conformément à l'article 36.</p> <p>2. Ce RAPPORT comprend 4 feuilles, y compris la présente feuille de couverture.</p> <p>3. Ce rapport est accompagné d'ANNEXES, qui comprennent :</p> <p>a. <input checked="" type="checkbox"/> un total de (<i>envoyées au déposant et au Bureau international</i>) 8 feuilles, définies comme suit :</p> <p style="margin-left: 40px;"><input checked="" type="checkbox"/> les feuilles de la description, des revendications ou des dessins qui ont été modifiées et qui servent de base au présent rapport ou des feuilles contenant des rectifications autorisées par la présente administration (voir la règle 70.16 et l'instruction administrative 607).</p> <p style="margin-left: 40px;"><input type="checkbox"/> des feuilles qui remplacent des feuilles précédentes, mais dont la présente administration considère qu'elles contiennent une modification qui va au-delà de l'exposé de l'invention qui figure dans la demande internationale telle qu'elle a été déposée, comme il est indiqué au point 4 du cadre n° I et dans le cadre supplémentaire.</p> <p>b. <input type="checkbox"/> (<i>envoyées au Bureau international seulement</i>) un total de (préciser le type et le nombre de support(s) électronique(s)) , qui contiennent un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, déposés sous forme déchiffrable par ordinateur seulement, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences (voir l'instruction administrative 802).</p>			
<p>4. Le présent rapport contient des indications et les pages correspondantes relatives aux points suivants :</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre n° I Base de l'opinion</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° II Priorité</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° III Absence de formulation d'opinion quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° IV Absence d'unité de l'invention</p> <p><input checked="" type="checkbox"/> Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35(2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VI Certains documents cités</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VII Irrégularités dans la demande internationale</p> <p><input type="checkbox"/> Cadre n° VIII Observations relatives à la demande internationale</p>			
Date de présentation de la demande d'examen préliminaire internationale 17.10.2005		Date d'achèvement du présent rapport 20.01.2006	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de l'examen préliminaire international  Office européen des brevets - P.B. 5818 Patentlaan 2 NL-2280 HV Rijswijk - Pays Bas Tél. +31 70 340 - 2040 Tx: 31 651 epo nl Fax: +31 70 340 - 3016		Fonctionnaire autorisé Rodriguez, L N° de téléphone +31 70 340-3554 	

Case No. I Base du rapport

1. En ce qui concerne la **langue**, le présent rapport est établi sur la base de la demande internationale dans la langue dans laquelle elle a été déposée, sauf indication contraire donnée sous ce point.
- ☐ Le présent rapport est établi sur la base de traductions réalisées à partir de la langue d'origine dans la langue suivante, qui est la langue d'une traduction remise aux fins de :
- ☐ la recherche internationale (selon les règles 12.3 et 23.1.b))
 - ☐ la publication de la demande internationale (selon la règle 12.4)
 - ☐ l'examen préliminaire international (selon la règle 55.2 ou 55.3)
2. En ce qui concerne les **éléments*** de la demande internationale, le présent rapport est établi sur la base des éléments suivants (*les feuilles de remplacement qui ont été remises à l'office récepteur en réponse à une invitation faite conformément à l'article 14 sont considérées dans le présent rapport comme "initialement déposées" et ne sont pas jointes en annexe au rapport.*) :

Description, Pages

1, 2, 5-7, 11-16	telles qu'initialement déposées
3, 4, 8-10	reçue(s) le 20.10.2005 avec lettre du 14.10.2005

Revendications, No.

6-9, 22	telles qu'initialement déposées
1-5, 10-21	reçue(s) le 20.10.2005 avec lettre du 14.10.2005

Dessins, Feuilles

1/6-6/6	telles qu'initialement déposées
---------	---------------------------------

☐ En ce qui concerne un listage de la ou des séquences ou un ou des tableaux y relatifs, voir le cadre supplémentaire relatif au listage de la ou des séquences.

3. ☐ Les modifications ont entraîné l'annulation :
- ☐ de la description, pages
 - ☐ des revendications, nos
 - ☐ des dessins, feuilles/fig.
 - ☐ du listage de la ou des séquences (*préciser*) :
 - ☐ d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences (*préciser*) :
4. ☐ Le présent rapport a été établi abstraction faite (de certaines) des modifications, qui ont été considérées comme allant au-delà de l'exposé de l'invention tel qu'il a été déposé, comme il est indiqué dans le cadre supplémentaire (règle 70.2.c)).
- ☐ de la description, pages
 - ☐ des revendications, nos
 - ☐ des dessins, feuilles/fig.
 - ☐ du listage de la ou des séquences (*préciser*) :
 - ☐ d'un ou de tous les tableaux relatifs au listage de la ou des séquences (*préciser*) :

** Si le cas visé au point 4 s'applique, certaines ou toutes ces feuilles peuvent être revêtues de la mention "remplacé".*

Cadre n° V Déclaration motivée selon l'article 35.2) quant à la nouveauté, l'activité inventive et la possibilité d'application industrielle; citations et explications à l'appui de cette déclaration

1. Déclaration			
Nouveauté	Oui:	Revendications	1-22
	Non:	Revendications	
Activité inventive	Oui:	Revendications	1-22
	Non:	Revendications	
Possibilité d'application industrielle	Oui:	Revendications	1-22
	Non:	Revendications	

2. Citations et explications (règle 70.7) :

voir feuille séparée

Concernant le point V.

- 1). Il est fait référence aux documents suivants:
D1 : US 5 770 634 A; cité dans la description
D3 : US 5 232 772 A

- 2). Le document D1, qui est considéré comme représentant l'état de la technique le plus pertinent, décrit (les références entre parenthèses s'appliquent à ce document) un mousse polymère selon la revendication 1 obtenue à partir d'un mélange de monomères comprenant du styrène, du divinylbenzène et des monomères acryliques, dont l'objet de la revendication indépendante 1 diffère en ce que le polymère est exclusivement hydrocarboné.

La densité et la taille de cellule sont décrites dans la c. 7, l. 41-50, et c. 8, l. 49-61.

L'objet de la revendication 1 est donc nouveau (article 33(2) PCT).

Le problème à résoudre par la présente invention est défini dans la page 1 de la demande telle que déposée comme la provision de mousses de basse densité et un très haut degré de pureté particulièrement utiles comme cibles pour l'étude des phénomènes de fusion par confinement inertiel.

La solution de ce problème proposée dans la revendication 1 de la présente demande peut être considérée comme impliquant une activité inventive (article 33(3) PCT), parce que toutes les mousses polymères connu pour ce but sont préparées à partir des phénols et des aldéhydes (voir D3).

Il n'y a donc pas d'incentive dans l'art pour utiliser des mousses exclusivement hydrocarbonées.

absorbants jetables (US-A-5,331,015 [1]), d'articles isolants (US-A-5,770,634 [2]) et de membranes et de dispositifs de filtration (WO-A-97/37745 [3]).

5 Afin d'élargir encore leur potentiel d'applications, les Inventeurs se sont fixés pour but de fournir des mousses polyHIPE qui présentent des cellules d'un diamètre le plus faible possible tout en conservant une basse densité.

10 Ils se sont, de plus, fixés pour but de fournir des mousses polyHIPE qui aient, outre les propriétés précitées, celles de présenter un très haut degré de pureté et d'être réalisables par un procédé simple à mettre en oeuvre et économiquement compatible avec une fabrication à une échelle industrielle.

15

EXPOSÉ DE L'INVENTION

Ces buts, et d'autres encore, sont atteints par la présente invention qui propose une mousse polyHIPE formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui
20 présente une densité de 40 à 260 mg/cm³ ainsi que des cellules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 micromètres.

Selon une première disposition avantageuse de
25 l'invention, le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.

Ce copolymère peut notamment être obtenu à partir de monomères de styrène et de divinylbenzène commercialement disponibles, auquel cas le divinyl-
30 benzène est constitué d'un mélange des trois formes

isomériques ortho, méta et para avec une prédominance de la forme méta.

Avantageusement, dans ce copolymère, le rapport massique du styrène au divinylbenzène est
5 compris entre 5 et 1, et est, de préférence, égal à 4 ou sensiblement égal à 4.

Conformément à l'invention, la mousse présente, préférentiellement, des cellules d'un diamètre moyen compris entre 1 et 5 micromètres.

10 Selon une autre disposition avantageuse de l'invention, la mousse présente un taux massique d'impuretés inférieur à 3%, voire à 2%, c'est-à-dire que les éléments présents dans cette mousse autres que
15 le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère, représentent moins de 3%, voire moins de 2%, en masse de la masse de ladite mousse.

Une mousse conforme à l'invention peut notamment être obtenue en introduisant, dans un procédé conventionnel de polymérisation en émulsion à phase
20 interne hautement concentrée, une étape additionnelle qui consiste à soumettre l'émulsion à un cisaillement pour réduire le diamètre des bulles d'eau qu'elle renferme, avant de procéder à la polymérisation.

Aussi, l'invention a-t-elle également pour
25 objet un procédé de fabrication d'une mousse polyHIPE telle que précédemment définie, qui comprend les étapes suivantes :

a) réaliser une émulsion entre une phase organique comprenant des monomères styréniques
30 exclusivement hydrocarbonés et un agent tensio-actif, et une phase aqueuse comprenant un électrolyte et un

d'extraction par un alcool, par exemple dans un extracteur Soxhlet.

L'alcool utilisé au cours de ces opérations est, de préférence, l'éthanol.

5 Conformément à l'invention, le séchage de la mousse est, de préférence, réalisé dans une étuve, à une température de l'ordre de 60°C, par exemple pendant une douzaine d'heures.

10 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention apparaîtront mieux à la lecture du complément de description qui suit, qui est donnée bien entendu à titre illustratif et non-limitatif, et en référence aux dessins annexés.

15 **BRÈVE DESCRIPTION DES DESSINS**

La figure 1 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un premier exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un
20 grossissement de X28, la partie B à un grossissement de X127 et la partie C à un grossissement de X1960.

La figure 2 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du premier exemple de mousse illustré sur
25 la figure 1 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en micromètres.

La figure 3 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du premier exemple de mousse illustré sur
30 la figure 1 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en micromètres.

La figure 4 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un deuxième exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X32,3, la partie B à un grossissement de X126 et la partie C à un grossissement de X1990.

La figure 5 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du deuxième exemple de mousse illustré sur la figure 4 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en micromètres.

La figure 6 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du deuxième exemple de mousse illustré sur la figure 4 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en micromètres.

La figure 7 représente trois photographies prises au microscope électronique à balayage sur un échantillon d'un troisième exemple de mousse conforme à l'invention, la partie A correspondant à un grossissement de X30,9, la partie B à un grossissement de X129 et la partie C à un grossissement de X1940.

La figure 8 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des cellules d'un échantillon du troisième exemple de mousse illustré sur la figure 7 en fonction du diamètre (D) de ces cellules, exprimé en micromètres.

La figure 9 représente, sous forme d'un histogramme, la fréquence (F) des pores d'un échantillon du troisième exemple de mousse illustré sur

la figure 7 en fonction du diamètre (D) de ces pores, exprimé en micromètres.

EXPOSÉ DETAILLE DE MODES DE REALISATION PARTICULIERS

5

Exemple 1 :

On réalise un lot d'échantillons d'un premier exemple de mousse polymère conforme à l'invention en suivant le protocole opératoire ci-après.

10

Dans un premier temps, on prépare une phase organique comprenant 12,9 g de styrène (Société Aldrich), 3,2 g de divinylbenzène (Société Aldrich) et 4 g de monooléate de diglycéryle (DCMO-CV de la société NIKKOL).

15

On introduit cette phase organique dans la cuve d'un réacteur de chimie en verre à double enveloppe dans laquelle circule un fluide caloporteur, en l'espèce de l'eau maintenue à 20°C par un bain thermostaté. Le réacteur est refermé par un couvercle étanche percé de 4 rodages dont un rodage central permet le passage d'un arbre d'agitation et deux rodages latéraux servent à connecter le réacteur respectivement à l'extrémité d'une ampoule de coulée isobare et à une pompe à vide.

20

25

On prépare parallèlement une phase aqueuse comprenant 0,2 g de sulfate d'aluminium (société Aldrich) et 0,6 g de persulfate de sodium (société Aldrich) dans 299,2 ml d'eau ultrapure, de résistivité égale à 18,2 MΩ.

30

Cette phase aqueuse est introduite dans la cuve du réacteur par l'intermédiaire de l'ampoule de

REVENDEICATIONS

1. Mousse polymère obtenue par polymérisation en émulsion à phase interne hautement concentrée, qui
5 est formée d'un polymère réticulé exclusivement hydrocarboné, à base de monomères styréniques, et qui présente une densité de 40 mg/cm^3 à 260 mg/cm^3 ainsi que des cellules d'un diamètre moyen inférieur ou égal à 10 micromètres.
- 10 2. Mousse polymère selon la revendication 1, dans laquelle le polymère est un copolymère de styrène et de divinylbenzène.
- 15 3. Mousse polymère selon la revendication 2 ou la revendication 3, dans laquelle le rapport massique du styrène au divinylbenzène est compris entre 5 et 1.
- 20 4. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui présente un diamètre moyen de cellules compris entre 1 et 5 micromètres.
- 25 5. Mousse polymère selon l'une quelconque des revendications précédentes, dans laquelle les éléments autres que le carbone et l'hydrogène constitutifs du polymère représentent moins de 3% en masse de la masse de la mousse.

10. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 9, dans lequel l'agent tensio-actif est du monooléate de diglycéryle.

5 11. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 10, dans lequel l'agent tensio-actif représente de 13 à 20% en masse de la masse de la phase organique.

10 12. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 11, dans lequel l'électrolyte est du sulfate d'aluminium.

15 13. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 12, dans lequel l'électrolyte représente de 0,05 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

20 14. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 13, dans lequel l'initiateur de polymérisation est du persulfate de sodium.

25 15. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 14, dans lequel l'initiateur de polymérisation représente de 0,1 à 2% en masse de la masse de la phase aqueuse.

30 16. Procédé selon l'une quelconque des revendications 6 à 15, dans lequel l'eau utilisée pour

préparer la phase aqueuse est de l'eau présentant une résistivité d'environ 18,2 mégaoohms.

17. Procédé selon l'une quelconque des
5 revendications 6 à 16, dans lequel l'étape b) est
réalisée en injectant l'émulsion dans un récipient au
moyen d'une seringue reliée à un pulseur apte à
délivrer une pression supérieure à la pression
atmosphérique.

10

18. Procédé selon la revendication 17, dans
lequel le récipient est un moule ayant la forme et les
dimensions de la mousse devant être fabriquée.

15 19. Procédé selon la revendication 17 ou la
revendication 18, dans lequel la seringue est munie
d'une aiguille présentant un diamètre interne de 150 μm
à 1 mm.

20 20. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 6 à 19, dans lequel la polymérisation
des monomères est réalisée à une température de l'ordre
de 30 à 70°C.

25 21. Procédé selon l'une quelconque des
revendications 6 à 20, dans lequel le lavage de la
mousse comprend une ou plusieurs opérations de trempage
de cette mousse dans de l'eau, suivies d'une ou
plusieurs opérations de trempage dans un alcool, elles-
30 mêmes suivies d'une ou plusieurs opérations
d'extraction par un alcool.